

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-327419

(43)Date of publication of application : 28.11.2000

(51)Int.Cl. C04B 35/49
H01L 41/187

(21)Application number : 11-139780 (71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 20.05.1999 (72)Inventor : YOSHIZAWA ISAMU
HORIKAWA KATSUHIRO

(54) PIEZOELECTRIC PORCELAIN MATERIAL AND PIEZOELECTRIC PORCELAIN SINTERED COMPACT OBTAINED BY USING THE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a piezoelectric porcelain material capable of obtaining a piezoelectric porcelain sintered compact having such characteristics as a low electromechanical coupling factor, low resonance resistance and small temperature dependency of resonance frequency necessary for designing a filter having a narrow band.

SOLUTION: This piezoelectric porcelain material contains at least Pb, Sr, Zr, Ti, Mn, Nb, Si and Al and contains a principal component having a composition of the formula $(\text{Pb}_a\text{Sr}_b)(\text{Zr}_c\text{Ti}_d\text{Mn}_e\text{Nb}_f)\text{O}_3$ (where $0.93 \leq a \leq 1.01$, $0.01 \leq b \leq 0.04$, $0.37 \leq c \leq 0.47$, $0.48 \leq d \leq 0.58$, $0.0105 \leq e \leq 0.06$, $0.02 \leq f \leq 0.06$ and $1.05 \leq 2e/f \leq 2$) and 0.003-0.1 wt.% SiO_2 and 0.003-0.1 wt.% Al_2O_3 , based on the amount of the principal components, as subsidiary components.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3570294

[Date of registration] 02.07.2004

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-327419
(P2000-327419A)

(43)公開日 平成12年11月28日(2000.11.28)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

デマコト* (参考)

C 0 4 B 35/49

C 0 4 B 35/49

L 4 G 0 3 1

H 0 1 L 41/187

H 0 1 L 41/18

Q
1 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平11-139780

(22)出願日

平成11年5月20日(1999.5.20)

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72)発明者 吉澤 勇

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(72)発明者 堀川 勝弘

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(74)代理人 100085143

弁理士 小柴 雅昭 (外1名)

Fターム(参考) 4G031 AA05 AA11 AA12 AA14 AA19
AA29 AA30 AA32 BA10 GA09

(54)【発明の名称】 圧電磁器材料およびそれを用いて得られた圧電磁器焼結体

(57)【要約】

【課題】 狭帯域のフィルタを設計するために必要な、電気機械結合係数が小さく、共振抵抗が小さく、かつ共振周波数の温度依存性が小さい特性を有する圧電磁器焼結体を得ることができる圧電磁器材料を提供する。

【解決手段】 一般式：(Pb_a Sr_b) (Zr_c Ti_d Mn_e Nb_f) O₃ で表わされ、0.93 ≤ a ≤ 1.01、0.01 ≤ b ≤ 0.04、0.37 ≤ c ≤ 0.47、0.48 ≤ d ≤ 0.58、0.0105 ≤ e ≤ 0.06、0.02 ≤ f ≤ 0.06、および1.05 ≤ 2e / f ≤ 2の各条件を満たす組成を有する、主成分を含むとともに、副成分として、主成分に対して0.003重量%以上0.1重量%以下のSiO₂ および0.003重量%以上0.1重量%以下のAl₂O₃を含む、圧電磁器材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともPb、Sr、Zr、Ti、Mn、Nb、SiおよびAlを含み、

一般式： $(Pb_a Sr_b)(Zr_c Ti_d Mn_e Nb_f)O_3$ で表わされ、

$0.93 \leq a \leq 1.01$ 、

$0.01 \leq b \leq 0.04$ 、

$0.37 \leq c \leq 0.47$ 、

$0.48 \leq d \leq 0.58$ 、

$0.0105 \leq e \leq 0.06$ 、

$0.02 \leq f \leq 0.06$ 、および

$1.05 \leq 2e/f \leq 2$

の各条件を満たす組成を有する、主成分を含むとともに、副成分として、前記主成分に対して0.003重量%以上0.1重量%以下の SiO_2 および0.003重量%以上0.1重量%以下の Al_2O_3 を含む、圧電磁器材料。

【請求項2】 請求項1に記載の圧電磁器材料を酸素雰囲気中で焼成して得られた、圧電磁器焼結体。

【請求項3】 電気機械結合係数が飽和分極状態の80%以下となるような不飽和の分極状態である、請求項2に記載の圧電磁器焼結体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、圧電磁器材料およびそれを用いて得られた圧電磁器焼結体に関するもので、特に、電気機械結合係数が比較的小さくかつ共振抵抗が小さいことが要求される圧電応用デバイス用として有利に用いられる、圧電磁器材料およびそれを用いて得られた圧電磁器焼結体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】共振特性が良好であることから、 $Pb[(Mn_{1/3} Nb_{2/3}), Zr, Ti]O_3$ 系の圧電磁器材料が、バルク波または表面波を用いたフィルタ、発振子、トラップ素子等の圧電応用デバイスに備える圧電磁器部分を構成するための材料として広く用いられている。

【0003】たとえば、特開平5-327397号公報によれば、 $(Pb_{1-x} Me_x) \{ (Mn_{1/3} Nb_{2/3})_a Ti_b Zr_c \} O_3$ の一般式で表わされ、MeがCa、BaおよびSrからなる群から選択した少なくとも1種であり、x、a、bおよびcが、

$0.005 \leq x \leq 0.10$ 、

$0.01 \leq a \leq 0.14$ 、

$0.40 \leq b \leq 0.60$ 、

$0.26 \leq c \leq 0.59$ 、および

$a+b+c=1.00$

の関係を満たす圧電磁器材料を用いることによって、共振特性、共振特性の温度依存性および耐熱性に優れた表面波装置を実現できることが示されている。

【0004】また、特開平5-24916号公報によれば、電気特性のばらつきを改良した $\{PbSr\} \{ (TiZr) (MnNb) \} O_3$ 系の圧電磁器材料として、 SiO_2 を0.005~0.040重量%および Al_2O_3 を0.005重量%~0.040重量%の少なくとも一方を含有させた材料が示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の $Pb[(Mn_{1/3} Nb_{2/3}), Zr, Ti]O_3$ 系の圧電磁器材料によれば、分極度を飽和させた状態での電気機械結合係数が大きいこと、分極度を飽和させた状態にすると、電気機械結合係数が小さいことが要求される狭帯域のフィルタを設計できないという問題がある。他方、電気機械結合係数を低下させるために分極度を不飽和の状態にすると、共振抵抗が大きくなるため、フィルタの挿入損失も大きくなるという問題がある。

【0006】さらに、狭帯域のフィルタの場合、広帯域のフィルタよりも共振周波数の温度安定性が優れていることが望まれる。この点で、従来の $Pb[(Mn_{1/3} Nb_{2/3}), Zr, Ti]O_3$ 系の圧電磁器材料によれば、狭帯域のフィルタに要求されるような優れた温度安定性を得ることができない。

【0007】そこで、この発明の目的は、たとえば、狭帯域のフィルタを設計するために必要な特性、より具体的には、電気機械結合係数が小さく、共振抵抗が小さく、かつ共振周波数の温度依存性が小さい、といった特性を満たし得る圧電磁器材料を提供しようとする、およびこの圧電磁器材料を焼成して得られた圧電磁器焼結体を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】この発明に係る圧電磁器材料は、少なくともPb、Sr、Zr、Ti、Mn、Nb、SiおよびAlを含むもので、一般式： $(Pb_a Sr_b)(Zr_c Ti_d Mn_e Nb_f)O_3$ で表され、 $0.93 \leq a \leq 1.01$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.04$ 、 $0.37 \leq c \leq 0.47$ 、 $0.48 \leq d \leq 0.58$ 、 $0.0105 \leq e \leq 0.06$ 、 $0.02 \leq f \leq 0.06$ 、および $1.05 \leq 2e/f \leq 2$ の各条件を満たす組成を有する、主成分を含むとともに、副成分として、この主成分に対して0.003重量%以上0.1重量%以下の SiO_2 および0.003重量%以上0.1重量%以下の Al_2O_3 を含むことを特徴としている。

【0009】この発明に係る圧電磁器材料は、好ましくは、酸素雰囲気中で焼成されることが予定されている。したがって、この発明は、また、上述のような圧電磁器材料を酸素雰囲気中で焼成して得られた圧電磁器焼結体にも向けられる。

【0010】このような圧電磁器焼結体は、電気機械結合係数が飽和分極状態の80%以下となるような不飽和の分極状態で用いられることが好ましい。

【0011】このように、この発明によれば、電気機械結合係数が小さく、共振抵抗が小さくかつ共振周波数の温度依存性が小さい圧電磁器焼結体を得ることができる。そして、このような圧電磁器焼結体をフィルタに用いた場合には、狭帯域で、挿入損失が小さく、かつ通過周波数の温度安定性に優れたフィルタを得ることができる。

【0012】この発明に係る圧電磁器材料において、その組成を上記のように限定した理由について説明する。

【0013】主成分に関して、Pb量aを $0.93 \leq a \leq 1.01$ としたのは、 $a < 0.93$ の場合、焼結性が低下し、十分に緻密な焼結体を得ることができず、他方、 $a > 1.01$ の場合、焼結体の変形が発生するからである。

【0014】Sr量bを $0.01 \leq b \leq 0.04$ としたのは、 $b < 0.01$ の場合、分極度を低下させることにより、焼結体内での電気特性のばらつきが大きくなり、他方、 $b > 0.04$ の場合、電気機械結合係数が顕著に大きくなり、そのため、電気機械結合係数が小さいことが要求される狭帯域フィルタ用の圧電磁器材料としては利用できないからである。

【0015】Zr量cおよびTi量dが、それぞれ、 $0.37 \leq c \leq 0.47$ および $0.48 \leq d \leq 0.58$ の各範囲外にある場合、共振周波数の温度依存性の小さい温度領域が、フィルタが通常用いられる $-20^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ といった室温領域から外れてしまう。このため、室温領域での温度安定性に優れた、実用性の高い圧電磁器焼結体を得るための圧電磁器材料とするためには、Zr量cおよびTi量dは、それぞれ、 $0.37 \leq c \leq 0.47$ および $0.48 \leq d \leq 0.58$ でなければならない。

【0016】Mn量eを $0.0105 \leq e \leq 0.06$ としたのは、 $e < 0.0105$ の場合、共振抵抗 Z_r が大きくなり、そのため、フィルタの挿入損失が大きくなり、他方、 $e > 0.06$ の場合、焼結体の絶縁抵抗が低下して、分極処理が困難になるからである。

【0017】Nb量fを $0.02 \leq f \leq 0.06$ としたのは、 $f < 0.02$ の場合、異常な粒成長が発生し、他方、 $f > 0.06$ の場合、焼成温度が 1250°C を超えて高くなり、そのため、焼成時のPbOの揮発が顕著に

なり、焼結体の変形などの問題が発生するからである。

【0018】また、Mn量eとNb量fとの関係において、 $2e/f$ を $1.05 \leq 2e/f \leq 2$ としたのは、 $2e/f < 1.05$ の場合、共振周波数の温度依存性が大きくなり、他方、 $2e/f > 2$ の場合、焼結体の絶縁抵抗が小さくなり、そのため、分極処理ができなくなるからである。

【0019】副成分としての SiO_2 および Al_2O_3 については、 SiO_2 を0.003重量%以上0.1重量%以下および Al_2O_3 を0.003重量%以上0.1重量%以下それぞれ含有させたのは、 SiO_2 または Al_2O_3 の各含有量が、この範囲よりも少ないと、焼結体の機械的強度が不足し、その後の加工時に破損が発生したりすることがあり、他方、上記範囲よりも多いと、焼結性が低下し、十分に緻密な焼結体を得ることができず、また、共振抵抗 Z_r も大きくなるからである。

【0020】前述したように、この発明に係る圧電磁器焼結体は、好ましくは、電気機械結合係数が飽和分極状態の80%以下となるような不飽和の分極状態で用いられる。これは、狭帯域のフィルタに必要な小さい電気機械結合係数を得るために、分極度を低下させるという手法を用いようとするものである。この発明に係る圧電磁器焼結体は、好ましくは、酸素雰囲気中で焼成して得られたものであるが、このように、焼成を酸素雰囲気中で行なえば、電気機械結合係数が分極度飽和状態の80%以下となるように分極度を落とした場合でも、共振抵抗がそれほど大きくなり、そのため、フィルタの挿入損失もそれほど大きくならない。

【0021】

【実施例】圧電磁器材料の素原料として、 Pb_3O_4 、 SrCO_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 MnCO_3 、 Nb_2O_5 、 Al_2O_3 および SiO_2 をそれぞれ用意した。

【0022】これら素原料を、表1に示す組成になるように秤量し、湿式で混合粉碎した後、 800°C から 1100°C で1時間から4時間仮焼した。得られた仮焼粉を粉碎し、適当な有機バイндаを加えて造粒を行なったのち、プレス成形によって $20\text{mm} \times 30\text{mm} \times 8.5\text{mm}$ の直方体形状の成形体を作製した。

【0023】

【表1】

試料 番号	Pb量 a	Sr量 b	Zr量 c	Ti量 d	Mn量 e	Nb量 f	SiO ₂ 量 (重量%)	Al ₂ O ₃ 量 (重量%)
1 *	0.91	0.02	0.420	0.530	0.02000	0.0300	0.020	0.020
2	0.93	0.02	0.420	0.530	0.02000	0.0300	0.020	0.020
3	0.98	0.02	0.420	0.530	0.02000	0.0300	0.020	0.020
4	1.01	0.02	0.420	0.530	0.02000	0.0300	0.020	0.020
5 *	1.03	0.02	0.420	0.530	0.02000	0.0300	0.020	0.020
6 *	1.00	0.00	0.420	0.530	0.02000	0.0300	0.020	0.020
7	0.99	0.01	0.420	0.530	0.02000	0.0300	0.020	0.020
8	0.96	0.04	0.420	0.530	0.02000	0.0300	0.020	0.020
9 *	0.94	0.06	0.420	0.530	0.02000	0.0300	0.020	0.020
10 *	0.98	0.02	0.350	0.600	0.02000	0.0300	0.020	0.020
11	0.98	0.02	0.370	0.580	0.02000	0.0300	0.020	0.020
12	0.98	0.02	0.470	0.480	0.02000	0.0300	0.020	0.020
13 *	0.98	0.02	0.490	0.460	0.02000	0.0300	0.020	0.020
14 *	0.98	0.02	0.435	0.549	0.00500	0.0100	0.020	0.020
15 *	0.98	0.02	0.435	0.549	0.00525	0.0100	0.020	0.020
16 *	0.98	0.02	0.435	0.549	0.00670	0.0100	0.020	0.020
17 *	0.98	0.02	0.435	0.549	0.01000	0.0100	0.020	0.020
18 *	0.98	0.02	0.435	0.549	0.01033	0.0100	0.020	0.020
19 *	0.98	0.02	0.427	0.539	0.01000	0.0200	0.020	0.020
20	0.98	0.02	0.427	0.539	0.01050	0.0200	0.020	0.020
21	0.98	0.02	0.427	0.539	0.01333	0.0200	0.020	0.020
22	0.98	0.02	0.427	0.539	0.02000	0.0200	0.020	0.020
23 *	0.98	0.02	0.427	0.539	0.02067	0.0200	0.020	0.020
24 *	0.98	0.02	0.420	0.530	0.01500	0.0300	0.020	0.020
25	0.98	0.02	0.420	0.530	0.01575	0.0300	0.020	0.020
26	0.98	0.02	0.420	0.530	0.03000	0.0300	0.020	0.020
27 *	0.98	0.02	0.420	0.530	0.03100	0.0300	0.020	0.020
28 *	0.98	0.02	0.398	0.502	0.03000	0.0600	0.020	0.020
29	0.98	0.02	0.398	0.502	0.03150	0.0600	0.020	0.020
30	0.98	0.02	0.398	0.502	0.04000	0.0600	0.020	0.020
31	0.98	0.02	0.398	0.502	0.06000	0.0600	0.020	0.020
32 *	0.98	0.02	0.398	0.502	0.06200	0.0600	0.020	0.020
33 *	0.98	0.02	0.383	0.484	0.04000	0.0800	0.020	0.020
34 *	0.98	0.02	0.383	0.484	0.04200	0.0800	0.020	0.020
35 *	0.98	0.02	0.383	0.484	0.05333	0.0800	0.020	0.020
36 *	0.98	0.02	0.383	0.484	0.08000	0.0800	0.020	0.020
37 *	0.98	0.02	0.383	0.484	0.08267	0.0800	0.020	0.020
38 *	0.98	0.02	0.420	0.530	0.02000	0.0300	0.020	0.002
39	0.98	0.02	0.420	0.530	0.02000	0.0300	0.020	0.003
40	0.98	0.02	0.420	0.530	0.02000	0.0300	0.020	0.020
41	0.98	0.02	0.420	0.530	0.02000	0.0300	0.020	0.100
42 *	0.98	0.02	0.420	0.530	0.02000	0.0300	0.020	0.120
43 *	0.98	0.02	0.420	0.530	0.02000	0.0300	0.002	0.020
44	0.98	0.02	0.420	0.530	0.02000	0.0300	0.003	0.020
45	0.98	0.02	0.420	0.530	0.02000	0.0300	0.100	0.020
46 *	0.98	0.02	0.420	0.530	0.02000	0.0300	0.120	0.020

【0024】次いで、これらの成形体を、1050℃～1250℃で1時間～5時間、酸素雰囲気中にて焼成し、焼結体を得た。これらの焼結体に対して、ラップ研磨を実施した後、分極用の電極を形成して、80℃～100℃のシリコンオイル中で1kV/mm～3kV/mmの電界を30分～60分間印加することによって、分極処理を施した。

【0025】次いで、これらの分極後の焼結体から、長辺方向が分極方向と一致するような矩形板(5.1mm×1.7mm×0.3mm)をダイシングソーによって切り出した。このようにして得られた矩形板状の各試料

について、厚みすべり振動による圧電特性を評価した。

【0026】表2には、2kV/mmの電界で分極した試料の厚みすべり振動での電気機械結合係数 k_{15} (%)、共振抵抗 Z_r (Ω)、-20℃～80℃の温度範囲における共振周波数の温度係数の絶対値 $|f_r - TC|$ (ppm/℃)、および、3点曲げ試験での抗折強度(MPa)が示されている。なお、表2において、試料番号に*が付されているものは、この発明の範囲外にある比較例に相当する。

【0027】

【表2】

試料 番号	k_{16} (%)	Z_r (Ω)	$ f_r - T_C $ (ppm/ $^{\circ}C$)	抗折強度 (MPa)	備考
1 *	***	***	***	***	焼結不十分
2	28	4.0	28	120	
3	30	4.1	25	110	
4	31	3.9	27	105	
5 *	***	***	***	***	加工不可 共振周波数ばらつきが試料3の3.5倍
6 *	27	4.0	25	110	
7	28	4.0	24	110	
8	31	3.7	26	104	
9 *	42	3.8	25	115	
10 *	24	4.2	41	119	
11	28	3.9	35	115	
12	32	3.6	36	110	
13 *	34	3.5	42	115	加工不可 加工不可 加工不可 加工不可 加工不可
14 *	***	***	***	***	
15 *	***	***	***	***	
16 *	***	***	***	***	
17 *	***	***	***	***	
18 *	***	***	***	***	
19 *	28	5.3	44	107	
20	27	4.9	34	112	
21	29	4.6	26	114	
22	29	4.2	23	110	分極不可
23 *	***	***	***	***	
24 *	31	4.5	42	110	
25	31	4.2	32	105	
26	32	3.9	22	111	分極不可
27 *	***	***	***	***	
28 *	33	3.9	41	115	
29	32	3.9	31	111	
30	32	3.5	24	114	分極不可 加工不可 加工不可 加工不可 加工不可
31	34	3.6	20	119	
32 *	***	***	***	***	
33 *	***	***	***	***	
34 *	***	***	***	***	加工不可 加工不可 加工不可 加工不可 加工不可
35 *	***	***	***	***	
36 *	***	***	***	***	
37 *	***	***	***	***	
38 *	31	3.7	25	92	
39	31	3.8	25	105	
40	30	3.9	25	110	
41	30	4.5	25	115	
42 *	28	7.5	25	155	
43 *	32	3.8	25	90	
44	31	3.7	25	107	
45	29	4.8	25	122	
46 *	28	7.8	25	186	

【0028】また、図1には、表1に示した試料3の組成を有する試料において、焼成雰囲気制御しなかった場合と酸素雰囲気中で焼成した場合との各々について、分極度を低下させた場合の電気機械結合係数 k_1 と共振抵抗 Z_r との関係が示されている。

【0029】図1から明らかなように、同一の電気機械結合係数が得られる分極度においては、酸素雰囲気中で焼成した場合の方が、雰囲気制御を行わなかった場合に比べて、共振抵抗 Z_r が小さくなっている。したがって、分極度制御により電気機械結合係数の小さい材料を得る場合、酸素雰囲気中で焼成すれば、共振抵抗が小さい低損失の材料を得ることができる。

【0030】表1および表2を参照して、試料1のように、Pb量aがこの発明の範囲を超えて0.91にまで減らされた場合、良好な焼結体を得られなかった。逆に、試料5のように、Pb量aがこの発明の範囲を超えて1.03にまで増やされた場合、焼結体の変形が著しく生じ、その後の加工を行なうことができなかった。したがって、変形量が実用範囲内でかつ十分緻密に焼結させるためには、Pb量aは、 $0.93 \leq a \leq 1.01$ とされなければならないことがわかる。

【0031】また、Sr量bが $b \geq 0.01$ のすべての試料、すなわち試料6および7を除くすべての試料では、分極度を低下させた場合の焼結体内の共振周波数の

ばらつきが、試料3を基準とした場合の1.5倍以内におさまっており、実用上の問題は少ない。しかし、Sr量bを、試料6のように、この発明の範囲内の0とすると、分極度を低下させた場合の焼結体内の共振周波数のばらつきが、試料3の3.5倍となり好ましくない。逆に、Sr量bが、試料9のように、この発明の範囲を超えて0.06まで増やされると、電気機械結合係数 k_{ts} が40%を超えて大きくなるため、狭帯域フィルタ用の圧電磁器材料としては不適切である。そのため、Sr量bは、 $0.01 \leq b \leq 0.04$ でなければならない。

【0032】次に、Zr量cまたはTi量dが、試料10または13のように、 $0.37 \leq c \leq 0.47$ または $0.48 \leq d \leq 0.58$ の範囲外にある場合、共振周波数の温度依存性の小さい温度領域が、フィルタが通常用いられる $-20^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ の室温領域から外れてしまう。このため、室温領域での $|f_r - \text{TC}|$ が $40 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ を超えて大きくなってしまい、共振周波数の温度依存性に関して高精度が求められる狭帯域のフィルタ用の材料としての利用価値が小さくなる。したがって、Zr量cおよびTi量dは、それぞれ、 $0.37 \leq c \leq 0.47$ および $0.48 \leq d \leq 0.58$ でなければならない。

【0033】次に、Mn量eが、試料19のように、0.0105より小さい場合、共振抵抗 Z_r が 5Ω を超えて大きくなるため、フィルタの挿入損失が許容される水準以上に大きくなる。他方、試料32のように、Mn量eが0.06を超えると、焼結体の絶縁抵抗が低下して、分極処理が困難になるので、圧電磁器材料としては利用できない。以上により、分極操作が容易で、かつ共振抵抗 Z_r が実用範囲内にある圧電磁器焼結体を得るためには、Mn量eは $0.0105 \leq e \leq 0.06$ である必要がある。

【0034】また、Nb量fが、試料14~18のように、この発明の範囲を超えて0.01にまで減らされた場合、異常な粒成長による粗粒が多発し、その後の加工時において加工面に著しい欠陥が発生した。このため、工業的に利用する場合の加工性に問題がある。他方、試料33~37のように、Nb量fが0.06を超えて0.08にまで増やされると、焼結温度が 1250°C を超えて高くなり、焼成時のPbOの蒸発が著しく生じ、焼結体の変形を引き起こすため、その後の加工が困難であった。したがって、Nb量fは、 $0.02 \leq f \leq 0.06$ でなければならない。

【0035】図2には、Mn量eとNb量fとの比 $2e/f$ を変化させた場合の、共振周波数の温度変化率が示されている。

【0036】図2から明らかなように、 $2e/f$ が大きくなるにつれて、共振周波数の温度依存性が小さくなる。また、 $2e/f$ が、試料19、24および28のように、この発明の範囲外の1となると、 $|f_r - \text{TC}|$

が $40 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ を超えて大きくなるため、共振周波数の温度依存性に関して高精度が求められる狭帯域フィルタ用材料としては、好ましくない。他方、試料23、27および32のように、 $2e/f$ がこの発明の範囲を超えて2.1まで増やされると、絶縁性が低下し分極処理を行なうことができなかった。したがって、分極操作が容易で、かつ温度特性が良好な圧電磁器焼結体を得るためには、 $1.05 \leq 2e/f \leq 2$ でなければならない。

【0037】次に、副成分としての SiO_2 または Al_2O_3 の量が、試料38または43のように、この発明の範囲よりも少ない場合、焼結体の機械的強度が 100 MPa 以下に低下し、その後の加工時に破損が発生するものがあり、好ましくない。他方、 SiO_2 量または Al_2O_3 量が、試料42または46のように、この発明の範囲より多い場合、焼結性が低下するばかりでなく、共振抵抗 Z_r も 5Ω を超えて大きくなる。したがって、 SiO_2 量および Al_2O_3 量については、 SiO_2 が0.003重量%以上0.1重量%以下、 Al_2O_3 が0.003重量%以上0.1重量%以下でなければならない。

【0038】以上、この発明を特定のな実施例に関連して説明したが、この発明に係る圧電磁器材料およびそれを用いて得られた圧電磁器焼結体は、このような実施例に限定されるものではなく、この発明の範囲内において、種々に変更することが可能である。

【0039】たとえば、この発明に係る圧電磁器焼結体を用いて構成された圧電素子の振動モードは、厚みすべり振動に限られるものではなく、たとえば、撓り振動、厚み縦振動、表面波等のいずれの振動モードであっても、これを適用することができる。

【0040】また、この発明に係る圧電磁器焼結体は、フィルタのみならず、トラップ素子や発振子等、その他の圧電応用デバイスであって、電気機械結合係数の小さいことが要求されるすべての用途に適用することができる。

【0041】また、上述した実施例では、圧電磁器材料の素原料として、たとえば Pb_3O 、または SrCO_3 のような特定の酸化物または炭酸塩を用いたが、その他の酸化物あるいは最終的に酸化物となる他の化合物を用いてもよい。

【0042】

【発明の効果】以上のように、この発明に係る圧電磁器材料よれば、これを焼成することによって、電気機械結合係数が小さく、共振抵抗が小さく、かつ共振周波数の温度依存性が小さい圧電磁器焼結体を得ることができる。したがって、この圧電磁器焼結体を用いることにより、狭帯域で、挿入損失が少なく、かつ共振周波数の温度安定性に優れたフィルタ等の圧電素子を得ることができる。

【0043】この発明に係る圧電磁器材料を焼成して圧

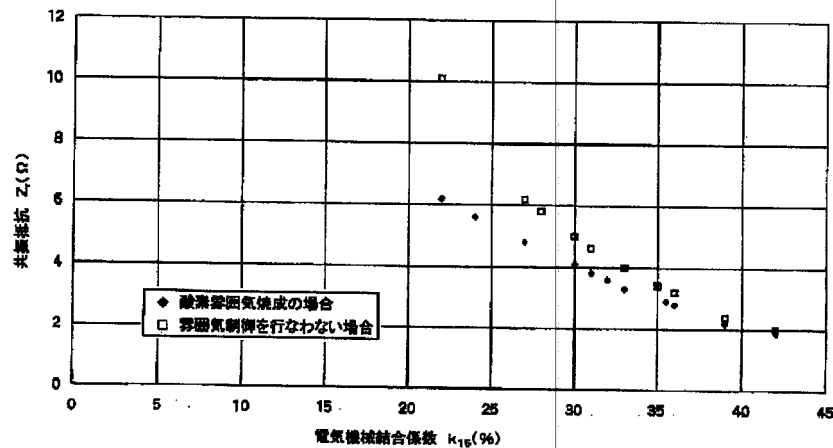
電磁器焼結体を得ようとする場合、酸素雰囲気中での焼成を行なえば、電気機械結合係数が飽和分極状態の80%以下となるような不飽和の分極状態であっても、共振抵抗がそれほど大きくなることはなく、フィルタの挿入損失も小さくすることができる。このため、電気機械結合係数の小さいことが要求される狭帯域のフィルタを、分極度を低下させることによって、有利に得ることができる。

＊【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例において作製された試料3の組成を有する圧電磁器焼結体に関して、分極度を低下させた場合の電気機械結合係数 k_{15} と共振抵抗 Z_r との関係を示す図である。

【図2】この発明の実施例において作製された試料2に関して、Mn量 e とNb量 f との比 $2e/f$ を変化させた場合の共振周波数の温度依存性を示す図である。

【図1】



【図2】

